

氯胺消毒对管壁生物膜形成的影响

李 星¹, 苏欢欢¹, 周玲玲², 张永吉³, 李圭白²

(1 北京工业大学 建筑工程学院, 北京 100022; 2 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 采用生物膜培养反应器 (RAB) 模拟给水管网的运行特性, 考察了在有氯胺和无氯胺两种条件下铜及不锈钢挂片上附着生物量的变化, 并对出水悬浮菌、余氯、浊度的变化进行了研究。结果表明: 在无氯胺的情况下, 不锈钢和铜挂片上的最大生物量分别为 2.54×10^5 CFU/cm² 和 5.5×10^3 CFU/cm², 铜挂片上的生物量要明显低于不锈钢挂片的。在氯胺投量为 0.5 ~ 0.75 mg/L 时, 其对不锈钢挂片上附着异养菌及出水悬浮菌的控制效果较差, 两者分别为 5.0×10^4 CFU/cm² 和 3×10^5 CFU/mL; 氯胺对铜挂片上生物量的控制效果较好, 可使 HPC < 10 CFU/cm², 而出水中的悬浮菌数量与不锈钢挂片出水的相近, 在 10^5 数量级。对余氯和浊度的测定结果显示, 铜质挂片 RAB 反应器出水的余氯值要比不锈钢挂片反应器出水的大; 投加氯胺对浊度的影响较小。

关键词: 给水管网; RAB 反应器; 生物膜; 悬浮菌; 氯胺

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602 (2008) 13 - 0023 - 05

Effect of Chloramine Disinfection on Biofilm Formation in Water Distribution System

LI Xing¹, SU Huan-huan¹, ZHOU Ling-ling², ZHANG Yong-ji³, LI Gui-bai²

(1 College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China; 2 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3 State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The rotating annular bioreactor (RAB) was used to simulate the operation of the drinking water distribution system. The biofilm biomass on the coupons (copper and stainless steel) with and without the presence of chloramines was investigated, and the suspended bacteria, turbidity and residual chloramine in outflow water were studied. The results show that the maximum biomass on stainless steel and copper coupons is 2.54×10^5 CFU/cm² and 5.5×10^3 CFU/cm² without chloramines, and the biomass on the copper coupon is significantly lower. The control of heterotrophic bacteria attached on the stainless steel coupon and suspended bacteria in outflow water is poorer with chloramine dosage of 0.5 to 0.75 mg/L. The heterotrophic bacteria and the suspended bacteria are 5.0×10^4 CFU/cm² and 3×10^5 CFU/mL respectively. Chloramine is effective in controlling biomass on the copper coupon, and the biomass on the coupon is below 10 CFU/cm². While the suspended bacteria quantity with copper coupon is

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目 (2006BAJ08B02, 2006BAJ08B06); 同济大学青年优秀人才培养行动计划项目

similar to that with stainless steel coupon at 10^5 order of magnitude. The results from residual chloramine and turbidity indicate that the residual chloramine is higher in the RAB with copper coupon than that with stainless steel coupon. Chloramine has slight effect on turbidity.

Key words: water distribution network; rotating annular bioreactor (RAB); biofilm; suspended bacteria; chloramine

给水管网中细菌的再生长会降低饮用水的微生物安全性。目前国内的大多数水厂仍采用传统净水工艺,对 AOC 的去除率较低,出厂水的生物稳定性不高^[1,2]。细菌在管网中的生长包括水溶液中的悬浮生长和管壁的附着生长两种形式,而附着生长的微生物对消毒剂具有较高的抗性。有研究表明,配水管网的生物膜中存在着条件致病菌,因而减少管壁附着生物膜的形成,对降低饮用水的微生物风险

具有非常重要的作用^[3-8]。笔者利用生物膜培养反应器(RAB),以哈尔滨市的自来水为原水,研究了氯胺消毒对不同管材配水管网中管壁附着生物膜形成的影响,以及 AOC、浊度和悬浮菌之间的相互关系。

1 原水水质

试验用水取自哈尔滨第三水厂,具体水质情况如表 1 所示,其中 AOC 含量以乙酸碳计。

表 1 原水水质

Tab 1 Characteristic of tap water

项目	TOC / (mg · L ⁻¹)	AOC / (μg · L ⁻¹)	COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹)	HPC / (CFU · mL ⁻¹)	浊度 / NTU	NH ₃ - N / (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ - N / (mg · L ⁻¹)	NO ₂ ⁻ - N / (mg · L ⁻¹)	氯胺 / (mg · L ⁻¹)
数值	4.42	350	3.36	1.070	1.5	0.43	1.38	0.003	0.5~0.75

2 材料与方法

2.1 试验装置

试验采用 2 台 RAB 生物膜培养反应器,其中一台悬挂不锈钢挂片,另一台则悬挂铜质挂片,有效容积为 800 mL,水力停留时间为 53 min。每个 RAB 上悬挂 20 个挂片,安装于反应器的转子上,转子转速为 150 r/min,挂片的挂膜面积为 18.2 cm²,通过 LEAD-2 型蠕动泵控制进水流量为 15 mL/min。

试验前,先用次氯酸钠溶液对反应器和挂片进行消毒。试验分两个阶段,前 36 d 向反应器中投加硫代硫酸钠以中和原水中的氯胺,使反应器在无消毒剂的条件下运行;36 d 后停止加入硫代硫酸钠,使反应器在有氯胺的条件下运行。每隔 3~4 d 取一次样,测定进、出水的 HPC、AOC 及挂片上的 HPC。

2.2 试验方法

2.2.1 AOC 的测定

向采样瓶中加入硫代硫酸钠以中和余氯,将所取的 40 mL 水样经 70、30 min 水浴进行巴氏消毒后冷却至室温,接种 P17 菌后于 22~25℃ 下黑暗培养 2 d,采用涂布法测定细菌数;再对该水样进行巴氏灭菌以杀死 P17 菌,然后接种 NOX 菌,在同样条件下培养 3 d 后进行平板计数,根据产率系数确定 AOC 的浓度^[9]。经测定,P17 的产率系数为 $1.7 \times$

10^7 CFU/μg 乙酸碳,NOX 的产率系数为 0.8×10^7 CFU/μg 乙酸碳。测定 AOC 所用的玻璃器皿在 3 mol/L 的稀硝酸溶液中浸泡 24 h 以上,分别用自来水、蒸馏水和超纯水润洗 3 次,晾干后在 550℃ 的马福炉中烘烤 2 h 以去除痕量有机碳。

2.2.2 水中悬浮菌的测定

采用 R₂A 培养基测定水中的悬浮菌,培养温度为 23℃,培养时间为 7 d^[10]。

2.2.3 生物膜上异养菌的测定

使用 2~3 根灭菌棉签从上到下擦拭挂片的挂膜面 5 次,将棉签放入盛有 10 mL 缓冲液的试管中,然后于超声波清洗器(功率为 250 W)中作用 25 min,再按照测定悬浮菌的方法进行操作,结果以单位面积的细菌数表示^[11]。

2.2.4 常规水质指标的测定

余氯(剩余氯胺量)采用硫酸亚铁铵滴定法测定^[12],浊度采用 HACH 2100AN 型浊度仪测定。

3 结果与分析

3.1 两种挂片上生物膜的生长情况

不锈钢挂片反应器中生物膜上异养菌(即附着菌)及出水悬浮菌的变化见图 1。在无氯胺条件下运行时,不锈钢挂片上附着的生物量随着时间的增加在第 21 天达到最大值(2.54×10^5 CFU/cm²),之

后随着生物膜的老化脱落,挂片上的生物量减少。反应器出水中悬浮菌数量的变化趋势和挂片上生物量的变化一致,即随着挂片上生物量的增加则出水悬浮菌数量也增加,当生物膜达到稳定并开始脱落后,出水悬浮菌数量也相应下降。但两者达到最大值的时间不同,出水悬浮菌达到最大值的时间较挂片晚约 6~7 d,原因可能是水流剪切力对生物膜的作用及生物膜的老化脱落增加了水中悬浮菌的数量。

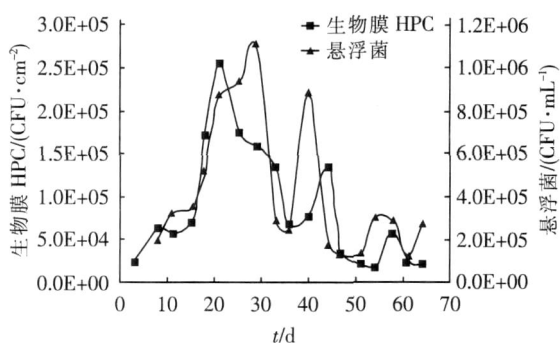


图 1 不锈钢挂片上生物量及出水悬浮菌的变化

Fig 1 Biofilm and suspended bacteria in RAB with stainless steel coupon

氯胺对附着菌和悬浮菌都有灭活作用,投加氯胺后,两者都随运行时间的延长而降低,经过 8 d后,不锈钢挂片上的生物量降到 1.35×10^5 CFU/cm²,比不加氯胺时减少了近 50%;投加氯胺 10 d后挂片上的生物量基本上被控制在 5.0×10^4 CFU/cm² 以下,出水悬浮菌数量也维持在一个相对较低的水平 ($< 3 \times 10^5$ CFU/mL)。

铜挂片反应器中附着菌及出水悬浮菌的变化情况如图 2所示。

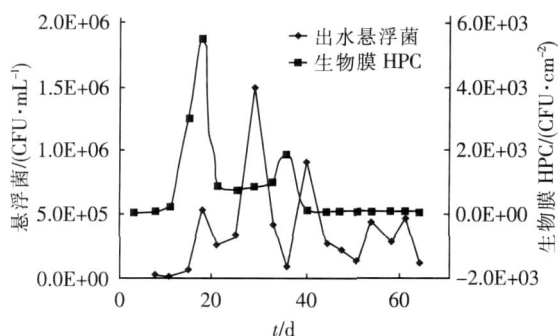


图 2 铜挂片上生物量及出水悬浮菌的变化

Fig 2 Biofilm and suspended bacteria in RAB with copper coupon

在无氯胺的情况下,挂片上的生物量在第 18天

达到最大,为 5.5×10^3 CFU/cm²,远低于不锈钢挂片上的最大生物量。出水悬浮菌的变化规律与不锈钢挂片反应器的相同,在第 29天达到最大值 (1.5×10^6 CFU/mL)。与不锈钢挂片相比,铜质挂片上的生物量要少得多。投加氯胺后,铜挂片上的生物量进一步降低,基本维持在 10 CFU/cm² 以内,具有很好的控制效果。

3.2 余氯的变化

氯胺在稳定性及控制生物膜生长和消毒副产物等方面都要优于自由氯。氯胺可与水中和管道内壁上的微生物及其他物质发生化学反应,在配水管网中呈衰减趋势。图 3是反应器进、出水余氯的变化情况。

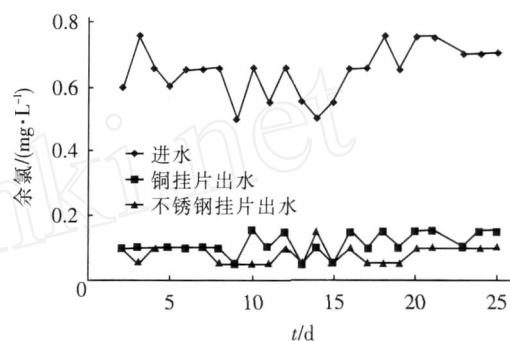


图 3 RAB反应器进、出水余氯的变化

Fig 3 Variation of residual chloramine in influent and effluent

反应器进水余氯为 0.5~0.75 mg/L,出水余氯稳定在 0.1 mg/L左右,铜挂片反应器出水的余氯要比不锈钢挂片反应器出水的高。对两个反应器的特点进行分析可知,铜挂片上的生物量要低于不锈钢挂片的,而出水中悬浮菌的数量大致相当,因而氯胺在铜挂片反应器中的衰减量要低于不锈钢挂片反应器的。

3.3 出水浊度的变化

供水管网中悬浮菌的增加、管壁附着生物膜的老化脱落、管壁腐蚀产物及管垢的脱落都会引起水的浊度升高。有研究表明:颗粒物可以吸附营养物质而使细菌生长,浊度越高则其上附着的细菌越多。

从加氯胺开始对进、出水浊度进行测定,结果见图 4。反应器进水浊度基本上稳定在 1.5 NTU左右,两个反应器的出水浊度都高于进水,且很不稳定。不锈钢挂片反应器的出水浊度高于铜挂片反应器,而投加氯胺对出水浊度的影响不大。这是由于氯胺对不锈钢挂片上附着菌以及出水悬浮菌的控制效果有限,而且随着反应器运行时间的延长,挂片腐

蚀现象也会越来越严重 (运行后期, 不锈钢挂片上已经开始出现肉眼可见的点蚀), 这将在一定程度上增加出水的浊度。

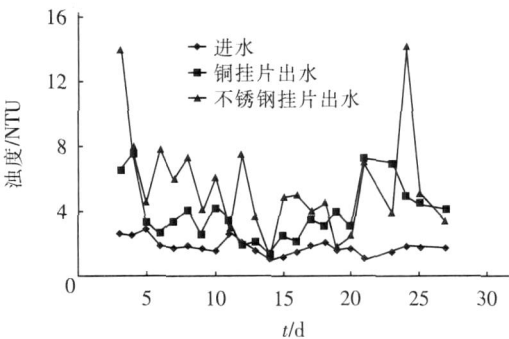


图 4 RAB 反应器进、出水浊度的变化

Fig 4 Turbidity of influent and effluent of RAB

4 讨论

铜挂片上的附着生物量低于不锈钢挂片的, 这可能与重金属的抗菌性能有关。金属离子从金属表面层析出后与细菌接触, 通过与细胞作用, 使蛋白质凝固或损坏其 DNA, 达到阻止细菌生长繁殖或消灭细菌的目的。居建华等人的试验结果也表明, 铜水管可以有效抑制包括军团菌在内的多种细菌及藻类的生长, 99% 以上的细菌在进入铜管 5 h 后自行消失^[13]。铜挂片上的生物量在投加氯胺后明显降低, 这可能是氯胺和铜挂片协同作用的结果。出水悬浮菌数量有所降低, 但降幅不大, 和不锈钢挂片反应器的出水悬浮菌数量相近。这是由于反应器内空间相对较大, 而且接触时间有限, 从而导致对脱落的悬浮菌的灭活效果较差。

未投加消毒剂时, 不锈钢和铜质挂片反应器出水的 HPC 都较高, 远远超出饮用水卫生标准中对细菌总数的要求。通过分析 RAB 的特点可知, 其主要由一旋转的内筒和静止的外筒构成, 外筒和内筒之间存在缝隙, 缝隙间充满水。RAB 的缝隙尺寸很小, 其中的水体积也较小, 故单位表面积挂片所对应的水量较少。生物膜的面积与 RAB 中水的体积之比为:

$$\frac{S_{\text{生物膜}}}{V_{\text{水}}} = 1/d \tag{1}$$

式中 $S_{\text{生物膜}}$ ——挂片的表面积

$V_{\text{水}}$ ——水的体积

d ——缝隙宽度

对于实际管道:

$$\frac{S_{\text{生物膜}}}{V_{\text{水}}} = 2/r \tag{2}$$

式中 r ——管道内径

试验中, 反应器模拟的实际管道内径为 400 mm, 反应器的缝隙宽度为 5 mm, 代入式 (1)、(2) 可知前者为后者的 40 倍, 因此挂片上单位面积生物膜对单位体积水的影响要远大于实际管道的。所以本试验出水的 HPC 高于实际管道的 HPC 是合理的, 与现有研究结果相吻合。在试验的第二阶段, 投加了 0.5 ~ 0.75 mg/L 的氯胺, 出水余氯为 0.05 ~ 0.15 mg/L, 2 个反应器出水的 HPC 仍达到 10^5 CFU/mL 的水平, 说明 0.5 ~ 0.75 mg/L 的氯胺不能有效控制出水的 HPC。我国的生活饮用水卫生标准规定管网末梢的余氯 ≥ 0.05 mg/L, 其并不能有效控制细菌的再生长。

5 结论

氯胺对管壁上附着菌和水中悬浮菌都有一定的控制作用。对于不锈钢挂片, 氯胺可以将挂片上附着的最大生物量降低近 50%, 出水悬浮菌维持在 3×10^5 CFU/mL 以下; 对于铜质挂片, 可将最大附着生物量降低到 10 CFU/cm² 以内。

在投加氯胺和未投加氯胺的情况下, 铜挂片上的生物量都要低于不锈钢挂片。铜质挂片生物膜上的 HPC 低于不锈钢的, 这与其自身的杀菌能力有关, 对铜质挂片上附着菌的灭活是消毒剂和铜离子协同作用的结果。

采用 RAB 模拟实际管网时, 其单位面积生物膜对单位体积水的影响要大于实际管道。当进水的余氯量维持在 0.5 ~ 0.75 mg/L 时, 并不能有效控制管网中细菌的再生长。

参考文献:

[1] 吴红伟, 刘文君, 张淑琪, 等. 水厂常规工艺去除可生物同化有机碳的研究 [J]. 中国给水排水, 1999, 15 (9): 7 - 9.

[2] 张晓健, 李爽. 消毒副产物总致癌风险的首要指标参数——卤乙酸 [J]. 给水排水, 2000, 26 (8): 1 - 6.

[3] 方华, 吕锡武, 吴今明. 管网水细菌在生长限制因子的特性研究与比较 [J]. 给水排水, 2004, 30 (12): 32 - 35.

[4] Percival S L. Biofilm development on stainless steel in mains water [J]. Water Res, 1998, 32 (1): 243 - 253.

(下转第 30 页)

2.5 MBR系统的强化除磷效果分析

MBR对 TP的去除主要通过生物单元完成,膜的截留作用使聚磷菌得以富集,从而实现了生物除磷。由图 5可以看出,试验后期的出水 TP浓度趋于稳定,去除率约为 80%,达到了国家一级 A排放标准。

3 结论

MBR反应器通过设置三相分离器以及膜的高效截留作用,使硝化菌得到有效积累,实现了对氮、磷的高效去除。

在工况 (曝气 2 h,搅拌 2 h)下对各污染指标均具有很好的去除效果,为最优工况。

在最优工况下,MBR对主要污染物的去除效果良好,出水 COD、TN、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、TP 分别为 (12.55~40.92)、(3.66~10.10)、(0.50~6.89)、(0.18~0.98) mg/L,即使在低温下,出水水质也基本上达到了国家一级 A排放标准。

膜系统对出水水质的稳定起到了重要的保证作用,这是由于膜的高效截留减少了污泥的流失,保持了较高的污泥浓度,进而强化了脱氮除磷的效

果。

参考文献:

- [1] 刘爱萍,李开明,陈中颖,等. 一体式膜生物反应器污水资源化技术研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (8): 5 - 8
- [2] 刘礼祥,章北平,周红燕,等. 一体化 CBR反应器的低温脱氮除磷中试 [J]. 中国给水排水, 2006, 22 (19): 21 - 24
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002
- [4] Fernandes L, Sartaj M. Comparative study of static pile composting using natural, forced and passive aeration methods [J]. Compost Sci Util, 1997, 5 (4): 65 - 77.

作者简介:陆谢娟 (1972 -), 女, 云南大姚人, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为污水深度处理。

电话: (027) 61238156

E-mail: xiejuan_lu@163.com

责任作者:章北平

收稿日期: 2008 - 03 - 21

(上接第 26 页)

- [5] Gjaltema A, Arts P A M, van Loosdrecht M C M, et al. Heterogeneity of biofilms in rotating annular bioreactor [J]. FEMS Microbiol Ecol, 1994, 24 (1): 11 - 25
- [6] Gagnon G A, Slawson R M. An efficient biofilm removal method for bacterial cells exposed to drinking water [J]. J Microbiol Methods, 1999, 34: 203 - 224
- [7] Lawrence J R, Swerhone G D W, Neu T R. A simple rotating annular reactor for replicated biofilm studies [J]. J Microbiol Methods, 2000, 42: 215 - 224
- [8] Pintar K D M, Slawson R M. Effect of temperature and disinfection strategies on ammonia-oxidizing bacteria in a bench-scale drinking water distribution system [J]. Water Res, 2003, 37 (8): 1805 - 1817
- [9] 刘文君,王亚娟,张丽萍,等. 饮用水中可同化有机碳 (AOC)的测定方法研究 [J]. 给水排水, 2000, 26 (11): 1 - 5
- [10] 俞毓馨. 环境工程微生物检验手册 [M]. 北京:中国环境科学出版社, 1990
- [11] 鲁巍,王云,张晓健. BAR反应器中生物膜的分离及定量 [J]. 中国给水排水, 2005, 21 (2): 91 - 94
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002
- [13] 居建华,陈悦,袁东. 输水管道材料对军团菌抑制作用的实验研究 [J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18 (1): 13 - 14

作者简介:李星 (1963 -), 男, 河南偃师人, 博士, 研究员, 研究方向为给水处理理论与技术。

电话: 13651744120

E-mail: zhoulingling76@yahoo.com

收稿日期: 2008 - 03 - 10